

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/02640

26.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月11日

REC'D 06 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-299301

[ST.10/C]:

[JP2002-299301]

出 願 人

Applicant(s):

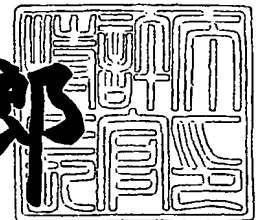
三井金属鉱業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033952

【書類名】 特許願

【整理番号】 DP02172

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C25B

【発明者】

【住所又は居所】 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社 電池材料事業部内

【氏名】 山口 宗利

【発明者】

【住所又は居所】 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社 電池材料事業部内

【氏名】 越智 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社 電池材料事業部内

【氏名】 沼田 幸一

【発明者】

【住所又は居所】 広島県竹原市塩町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社 電池材料事業部内

【氏名】 平山 成生

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代表者】 宮村 眞平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003713

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びに電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解二酸化マンガンの製造方法において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が3重量%以上であることを特徴とする電池用正極活物質。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする電池用正極活物質。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする電池用正極活物質。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れかにおいて、前記電解二酸化マンガンは硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ の硫酸濃度で電解して得たものであることを特徴とする電池用正極活物質。

【請求項 5】 硫酸マンガンおよび硫酸溶液を電解液として電解を行い、電解二酸化マンガンを製造する方法において、 $85 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ の硫酸濃度で電解することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ での重量減少が3重量%以上であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 8】 請求項 5～7 の何れかにおいて、前記電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法。

【請求項 9】 請求項 1～4 の何れかの電池用正極活物質を用いたことを特

徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びにその正極活物質を用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から電池用正極活物質の代表的な物質として二酸化マンガンが知られ、マンガン電池、アルカリマンガン電池などに使用されている。

【0003】

このような電池用正極活物質として用いる二酸化マンガンを得る方法としては、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として電解する方法が知られている。しかしながら、このような電解二酸化マンガンでは電池の正極活物質に用いた場合、十分な特性を有する電池が得られないため様々な改良がなされている。

【0004】

例えば、硫酸マンガン及び硫酸溶液にリン酸水溶液を添加した電解液を電解して、従来の電解二酸化マンガンと比較して高比表面積を有する電解二酸化マンガンを得る方法が開発されている（特許文献1 参照）。

【0005】

また、二酸化マンガンを硫酸溶液で洗滌して、二酸化マンガンの電位を上げる試みがなされている。

【0006】

【特許文献1】

特開平2-57693号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

電池の正極活物質として用いる二酸化マンガンは反応面積が大きく電位が高い方がよいとされており、電池の高性能化に伴い従来のものよりさらに高い比表面

積、電位を有することが必要とされている。また、マンガン電池、アルカリマンガン電池等にはハイレート特性、ハイレートパルス特性の改善が求められている。

【0008】

しかしながら、上述した従来の電解二酸化マンガンでは十分に満足できないという問題がある。

【0009】

本発明は、このような事情に鑑み、高比表面積及び高電位を有し電池の正極活物質として用いてハイレート特性、ハイレートパルス特性等を向上させることができる電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びにその正極活物質を用いた電池を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上であることを特徴とする電池用正極活物質にある。

【0011】

かかる第1の態様では、重量減少の主要な部分は水分がしめるので、電解二酸化マンガンが水分を多量に含有していることを示し、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

【0012】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が40～65 m²/gであることを特徴とする電池用正極活物質にある。

【0013】

かかる第2の態様では、電池用正極活物質となる電解二酸化マンガンの比表面積が40～65 m²/gと高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

【0014】

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記電解二酸化マンガンの電位が270～320mVであることを特徴とする電池用正極活物質にある。

【0015】

かかる第3の態様では、電池用正極活物質となる電解二酸化マンガンの電位が270～320mVと高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

【0016】

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記電解二酸化マンガンは硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として、85～95℃の電解温度、20～50A/m²の電解電流密度、50～100g/Lの硫酸濃度で電解して得たものであることを特徴とする電池用正極活物質にある。

【0017】

かかる第4の態様では、前記の電解温度、電解電流密度、硫酸濃度で電解を行うことにより、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

【0018】

本発明の第5の態様は、硫酸マンガン及び硫酸溶液を電解液として電解を行い電解二酸化マンガンを製造する方法において、85～95℃の電解温度、20～50A/m²の電解電流密度、50～100g/Lの硫酸濃度で電解することを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

【0019】

かかる第5の態様では、前記の電解温度、電解電流密度、硫酸濃度で電解を行い電解二酸化マンガンを得ることにより、高性能の電池用正極活物質を提供することができる。

【0020】

本発明の第6の態様は、第5の態様において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上あることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

【0021】

かかる第6の態様では、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～4

0 0 °Cでの重量減少が3重量%以上であるので、高性能の電池用正極活物質となる。

【 0 0 2 2 】

本発明の第7の態様は、第5または6の態様において、前記電解二酸化マンガンの比表面積が $40 \sim 65 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

【 0 0 2 3 】

かかる第7の態様では、電解二酸化マンガンの比表面積が $40 \sim 65 \text{ m}^2 / \text{g}$ と高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の第8の態様は、第5～7の何れかの態様において、前記電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ であることを特徴とする電解二酸化マンガンの製造方法にある。

【 0 0 2 5 】

かかる第8の態様では、電解二酸化マンガンの電位が $270 \sim 320 \text{ mV}$ と高いので、電池に用いると電池の高性能化を図ることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の第9の態様は、第1～4の何れかの態様の電池用正極活物質を用いたことを特徴とする電池にある。

【 0 0 2 7 】

かかる第9の態様では、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400$ °Cでの重量減少が3重量%以上である電池用正極活物質を用いるので、優れたハイレート特性やハイレートパルス特性等を有する電池を提供することができる。

【 0 0 2 8 】

以下、本発明の構成をさらに詳細に説明する。

【 0 0 2 9 】

本発明の電池用正極活物質は電解法により製造された電解二酸化マンガンであって、電解により製造された時点で水分を含有するものである。すなわち、かか

る電池用正極活物質に事後的に水分を添加したものとは異なり、二酸化マンガンの内部に水分が結合水として含有されたものである。この結合水は加熱することにより蒸発するが、特に200～400℃において蒸発する水分が電池特性と関連のあることを見出し、本発明に到った。結合水が多いということは、電解二酸化マンガンの内部欠陥が多いということになり、水素イオンの拡散を容易にし、電池特性の向上に寄与しているものと推測されるが、特に200～400℃において蒸発する水分が水素イオンの拡散に効果があるものと推測される。

【0030】

本発明の電解二酸化マンガンを加熱した際の200～400℃での重量減少が3重量%以上であることが好ましい。重量減少が3重量%以下では、電解二酸化マンガンの電池特性を向上させる効果は顕著でなくなる。

【0031】

また、本発明の電解二酸化マンガンの比表面積は、 $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $40 \text{ m}^2/\text{g}$ より低いと、電池用正極活物質として用いた場合、ハイレート特性を向上させる効果は顕著でなくなり、 $65 \text{ m}^2/\text{g}$ より高いと充填性が悪化し、ローレート特性が悪化するためである。

【0032】

その際に、電解温度、電解電流密度、硫酸濃度を好ましい条件で行うことにより、所望の水分重量減少および比表面積の電解二酸化マンガンを得ることができる。

【0033】

例えば、電解温度は85～95℃であることが好ましい。電解温度が85℃より低いと比表面積が高くなり電池用正極活物質として用いた場合、ローレート特性が悪化し、95℃より高いと比表面積が低くなりハイレート特性を向上させる効果は顕著でなくなるためである。また、電解電流密度は $20 \sim 50 \text{ A}/\text{m}^2$ であることが好ましい。電解電流密度が $20 \text{ A}/\text{m}^2$ より低いと比表面積が低くなり、電池用正極活物質として用いた時、ハイレート特性を向上させる効果が顕著でなくなり、 $50 \text{ A}/\text{m}^2$ より高いと電解二酸化マンガンの水分重量減少が低下し、電位が下がり電池特性が低下するためである。さらに、電解液の硫酸濃度は

50～100 g/Lであることが好ましい。硫酸濃度がこの範囲外だと、電池特性が低下するためである。

【0034】

他の電解の条件については、従来から知られている硫酸マンガン及び硫酸溶液からなる電解液を電解して電解二酸化マンガンを得る方法を適用すればよい。例えば、電解液中のマンガン濃度は20～50 g/Lが一般的である。また、電極として陽極にはチタン等、陰極にはカーボン等を用いることができる。

【0035】

このようにして得た本発明の電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上であるので、電位が270～320 mVと高くなる。また、さらに比表面積が40～65 m²/gと高くなると、高性能な電池用正極活物質となる。

【0036】

上述の電解二酸化マンガンからなる正極活物質は、マンガン電池、アルカリマンガン電池等の正極活物質として好適に用いることができる。

【0037】

電池の負極活物質は従来から知られているものでよく、特に限定されないがマンガン電池、アルカリマンガン電池の場合は亜鉛等を用いる。

【0038】

電池を構成する電解液も従来から知られているものでよく、特に限定されないが、マンガン電池では塩化亜鉛又は塩化アンモニウム、アルカリマンガン電池では水酸化カリウム等を用いる。

【0039】

本発明では、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上であるので、電位が270～320 mVと高く、また、比表面積を40～65 m²/gと高くすると、電池の正極活物質として用いた場合に電池のハイレート特性及びハイレートパルス特性を改善させることができる。

【0040】

したがって、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量

減少が3重量%以上とし、且つ比表面積を $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのが好ましく、この製造条件は上述した範囲から適宜選択すればよいが、特に、 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度を満足すると、確実に電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が3重量%以上である電解二酸化マンガンを製造することができる。

【0041】

よって、本発明に係る製造方法は、 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ の電解温度、 $20 \sim 50 \text{ A}/\text{m}^2$ の電解電流密度、 $50 \sim 100 \text{ g}/\text{L}$ の硫酸濃度の条件で電解するというものである。

【0042】

電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が3重量%以上であり、且つ比表面積が $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ である正極活物質をアルカリマンガン電池に用いると、特に、電池のハイレートパルス特性を $10 \sim 20\%$ 程度向上させることができる。このようなハイレートパルス特性に優れたアルカリマンガン電池は、例えばデジタルカメラ等に好適に使用することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0044】

(実施例1)

加温装置を設けた5Lビーカーを電解槽とし、陽極としてチタン板を、陰極として黒鉛板をそれぞれ交互に懸吊し、電解槽の底部に硫酸マンガンからなる電解補強液の導入管を設けたものを使用した。この電解補給液を前記電解槽に注入しながら、電解するに際して電解液の組成をマンガン $40 \text{ g}/\text{L}$ 、硫酸濃度 $75 \text{ g}/\text{L}$ となるように調整し、電解浴の温度を 90°C に保ち電流密度 $35 \text{ A}/\text{m}^2$ で20日間電解した。

【0045】

電解終了後、電解二酸化マンガンが電着した陽極板を取り出し、常法に従って

後処理を実施して、実施例 1 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 4 6 】

(実施例 2)

電解浴の温度を 8 5 ℃ と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 2 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 4 7 】

(実施例 3)

電解浴の温度を 9 5 ℃ と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 3 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 4 8 】

(実施例 4)

電流密度を 20 A/m^2 と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 4 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 4 9 】

(実施例 5)

電流密度を 50 A/m^2 と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 5 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 0 】

(実施例 6)

電解液の硫酸濃度を 50 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 6 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 1 】

(実施例 7)

電解液の硫酸濃度を 100 g/L と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 7 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 8)

電解浴の温度を 8 0 ℃ と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 8 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 3 】

(実施例 9)

電解浴の温度を 9 8 ℃ と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 9 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 4 】

(実施例 1 0)

電流密度を 15 A/m^2 と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、実施例 1 0 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 5 】

(比較例 1)

電流密度を 55 A/m^2 と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 1 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 6 】

(比較例 2)

電解液の硫酸濃度を 45 g/L と低くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 2 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 7 】

(比較例 3)

電解液の硫酸濃度を 105 g/L と高くした以外は実施例 1 と同様に行って、比較例 3 の電解二酸化マンガンを得た。

【 0 0 5 8 】

(試験例 1)

実施例 1 ～ 1 0 及び比較例 1 ～ 3 で得られた電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での重量減少、電解二酸化マンガンの電位及び比表面積を測定した。測定結果を表 1 に示す。なお、 $200 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で蒸発する電解二酸化マンガンの水分測定は、TG-DTAにより行った。また、電位の測定は、ニッケルからなる缶に圧着した電解二酸化マンガンを一昼夜水酸化カリウム水溶液中に浸漬した後、水銀／酸化水銀電極との電位差を測定した。比表面積の測定は、窒素通気中で $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 0 分間、電解二酸化マンガンを加熱し、細孔内の水分を除

去後、BET 1 点法で行った。

【0059】

【表 1】

	電解条件			電解二酸化マンガンの物性		
	温度 (℃)	電流密度 (A/m ²)	硫酸濃度 (g/L)	重量減少 (%)	電 位 (mV)	比表面積 (m ² /g)
実施例 1	90	35	75	3.25	295	55
実施例 2	85	35	75	3.35	280	65
実施例 3	95	35	75	3.08	310	40
実施例 4	90	20	75	3.12	320	40
実施例 5	90	50	75	3.27	270	60
実施例 6	90	35	50	3.15	270	55
実施例 7	90	35	100	3.23	320	55
実施例 8	80	35	75	3.14	270	75
実施例 9	98	35	75	3.01	315	20
実施例 10	90	15	75	3.05	320	35
比較例 1	90	55	75	2.68	265	65
比較例 2	90	35	45	2.59	265	55
比較例 3	90	35	105	2.59	250	55

【0060】

表 1 に示すように、実施例 1～10 の電解二酸化マンガンは、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上であるため、270～320 mV と高電位であった。特に、実施例 1～7 の電解二酸化マンガンは、さらに、比表面積は40～65 m²/g であった。

【0061】

また、実施例 1～7 の結果から、電解温度 85～95℃、電流密度 20～50 A/m²、硫酸濃度 50～100 g/L の電解条件で製造すれば、電解二酸化マ

ンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上、電位270～320mV、比表面積40～65m²/gの電解二酸化マンガンとなることがわかった。

【0062】

(実施例1A～10A)

実施例1～10の電解二酸化マンガンを正極活物質としてLR6(単3)型のアルカリマンガン電池を作製した。ここで、電池の電解液としては濃度40%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものに、ゲル化剤としてカルボメトキシセルロースとポリアクリル酸ソーダを1.0%程度加えたものを用いた。また、負極活物質として亜鉛粉末3.0gを用い、この負極活物質と上述した電解液1.5gとを混合してゲル状化したものをそのまま負極材とした。このように作製したアルカリマンガン電池の縦断面図を図1に示す。

【0063】

図1に示すように、本発明にかかるアルカリマンガン電池は、正極缶1の内側に配置された電解二酸化マンガンからなる正極活物質2と、正極活物質2の内側にセパレーター3を介して配置されたゲル状亜鉛粉末からなる負極材4とを具備する。負極材4内には負極集電体5が挿入され、この負極集電体5が正極缶1の下部を塞ぐ封口体6を貫通して当該封口体6の下方に設けられた負極底板7と接合されている。一方、正極缶1の上側には正極端子となるキャップ8が設けられている。キャップ8及び負極底板7を上下から挟む絶縁リング9、10が設けられ、これら絶縁リング9、10を介してキャップ8及び負極底板7を固定すると共に、正極缶1の外周を覆うように熱収縮性樹脂チューブ11及びこれを覆う外装缶12が設けられている。

【0064】

(比較例1A～3A)

比較例1～3の電解二酸化マンガンを正極活物質として、実施例1A～10Aと同様にアルカリマンガン電池を作製した。

【0065】

(試験例2)

実施例 1 A ~ 1 0 A 及び比較例 1 A ~ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 0 m A （ローレート）で放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までの放電時間を測定した。実施例 9 A の値を 1 0 0 % としてローレート特性を評価した。

【 0 0 6 6 】

（試験例 3）

実施例 1 A ~ 1 0 A 及び比較例 1 A ~ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 0 0 0 m A （ハイレート）で放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までの放電時間を測定した。実施例 9 A の値を 1 0 0 % としてハイレート特性を評価した。

【 0 0 6 7 】

（試験例 4）

実施例 1 A ~ 1 0 A 及び比較例 1 A ~ 3 A のアルカリマンガン電池について、2 0 ℃、放電電流 1 0 0 0 m A （ハイレート）で 1 0 秒 ON、5 0 秒 OFF のパルス繰り返し放電を行い、カット電圧（終止電圧）0 . 9 V までのパルス回数を測定した。実施例 9 A の値を 1 0 0 % としてハイレートパルス特性を評価した。試験例 2 ~ 4 の測定結果を表 2 に示す。なお、表 1 に記載の電解二酸化マンガンを加熱した際の、2 0 0 ~ 4 0 0 ℃での重量減少量、及び比表面積についても併せて記載した。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	アルカリマンガン電池特性				
	電解二酸化マンガンの物性		ローレ- ト特性 (%)	ハイレ- ト特性 (%)	ハイレ- トパルス特性 (%)
	重量減少 (%)	比表面積 (m^2/g)			
実施例 1 A	3. 25	55	103	110	115
実施例 2 A	3. 35	65	101	105	120
実施例 3 A	3. 08	40	105	110	110
実施例 4 A	3. 12	40	107	115	110
実施例 5 A	3. 27	60	100	103	118
実施例 6 A	3. 15	55	100	103	115
実施例 7 A	3. 23	65	107	115	115
実施例 8 A	3. 14	75	80	90	105
実施例 9 A	3. 01	20	100	100	100
実施例 10 A	3. 05	35	100	95	100
比較例 1 A	2. 68	65	90	90	100
比較例 2 A	2. 59	55	85	85	100
比較例 3 A	2. 59	55	80	75	90

【0069】

表 2 に示すように、電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上である電解二酸化マンガン为正極活物質とした実施例 1 A～10 A では、比較例 1 A～3 A と比較して、概ね良好なハイレート特性及びハイレートパルス特性を示した。特に、電解二酸化マンガンの比表面積が40～65 m^2/g である実施例 1 A～7 A では、優れたハイレート特性及びハイレートパルス特性を示し、比表面積が40～65 m^2/g の範囲外である実施例 8 A～10 A と比較しても良好であった。

【0070】

表 1 及び表 2 に示すように、電解温度 85～95℃で電解した実施例 1 A～3

Aは、98℃で電解した実施例9Aと比較して、アルカリマンガン電池のハイレート特性は5～10%、ハイレートパルス特性は10～20%向上した。なお、80℃で電解した実施例8Aでは、実施例1A～3A及び実施例9Aと比較してローレート特性が著しく低下した。

【0071】

また、電流密度 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ で電解した実施例1A、4A及び5Aは、 15 A/m^2 で電解した実施例10Aと比較してハイレートパルス特性が10～18%向上した。なお、 55 A/m^2 で電解した比較例1Aは、実施例1A、4A、5A及び10Aと比較して、すべての電池特性で同等以下であった。

【0072】

さらに、硫酸濃度 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ で電解した実施例1A、6A及び7Aは、 45 g/L で電解した比較例2Aと比較してハイレートパルス特性が15%向上した。なお、 105 g/L で電解した比較例3Aは、実施例1A、6A及び7A、比較例2Aと比較して、すべての電池特性が劣っていた。

【0073】

したがって、実施例1A～7Aのように、電解温度 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 、電流密度 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ 、硫酸濃度 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ の電解条件で製造して得た、電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が3重量%以上、電位 $270 \sim 320 \text{ mV}$ 、比表面積 $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ である電解二酸化マンガンを実極活物質とすると、ハイレート特性及びハイレートパルス特性に優れたアルカリマンガン電池となることが分かった。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ での重量減少が3重量%以上であるため、高電位の電池用正極活物質とすることができ、さらに、比表面積を $40 \sim 65 \text{ m}^2/\text{g}$ と高くすると高性能な電池用正極活物質を提供することができる。また、電解温度 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 、電流密度 $20 \sim 50 \text{ A/m}^2$ 、硫酸濃度 $50 \sim 100 \text{ g/L}$ の電解条件で電解を行うことにより、電解二酸化マンガンを加熱した際の、 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ で

の重量減少が3重量%以上、電位270～320mV、比表面積40～65m²/gの電解二酸化マンガンを得ることができる。さらに、この電解二酸化マンガン電池の正極活物質として用いるとハイレート特性及びハイレートパルス特性等に優れた電池を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

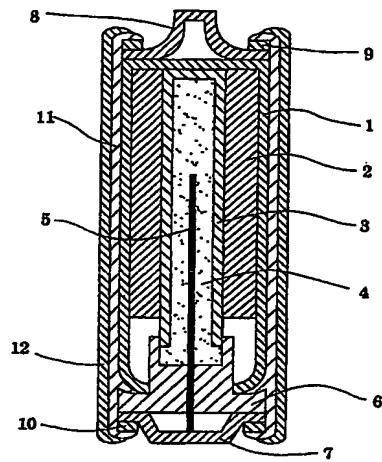
本発明に係るアルカリマンガン電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 正極活物質
- 3 セパレータ
- 4 負極材
- 5 負極集電体
- 6 封口体
- 7 負極底板
- 8 キャップ
- 9、10 絶縁リング
- 11 熱収縮性樹脂チューブ
- 12 外装缶

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、高比表面積及び高電位を有し電池の正極活物質として用いてハイレート特性、ハイレートパルス特性等を向上させることができる電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質及び電解二酸化マンガンの製造方法並びにその正極活物質を用いた電池を提供する。

【解決手段】 電解二酸化マンガンからなる電池用正極活物質において、前記電解二酸化マンガンを加熱した際の、200～400℃での重量減少が3重量%以上である電池用正極活物質とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006183]

1. 変更年月日 1999年 1月12日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名 三井金属鉱業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.